

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-71830

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月12日

B 01 F 17/46

8317-4G

17/38

8317-4G

// C 07 C 143/74

7188-4H

C 07 D 295/12

7417-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 カチオン系界面活性剤

⑮ 特 願 昭59-192594

⑯ 出 願 昭59(1984)9月17日

⑰ 発 明 者 橋 本 豊 堺市大町東3-1-10

⑱ 発 明 者 亀 井 政 之 堺市新金岡町3-4-1-201

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

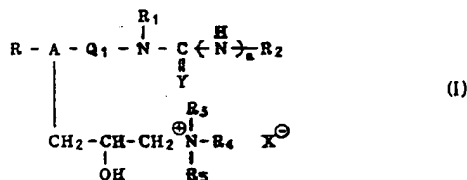
### 1. 発明の名称

カチオン系界面活性剤

### 2. 特許請求の範囲

1. 分枝鎖中に、尿素結合基、チオ尿素結合基、もしくはカルボンアミド基のいずれか一つの基を有し、かつ主鎖にカチオン基を有することを特徴とするアニオン系界面活性剤との相溶性に優れたカチオン系界面活性剤。

2. カチオン系界面活性剤が一般式(I)



[式中、Rは、炭素数4～20の炭化水素基、パーフロアルキル基もしくはパーフロアルケニル基、

Aは3価の連結基、

Q<sub>1</sub>は $\text{-(CH}_2\text{)}_x$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{O-(CH}_2\text{)}_y$  (但し、x, yは2～6の整数を表わす。)または $\text{-(CH}_2\text{CHCH}_2\text{-OR}_6$

(但し、R<sub>6</sub>は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)、

R<sub>1</sub>は水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基、

Yは酸素原子またはイオウ原子、

xは0または1、

R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基、またはエーテル酸素を1個もしくは2個含有するアルキル基、

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、またはエーテル酸素を1個含有するアルキル基であり、これらは同一でも異なっても良く、又R<sub>5</sub>, R<sub>4</sub>は結合している酸素原子を含んでモルボルノ基( $\text{-N} \begin{array}{c} \text{O} \end{array}$ )の環を形成していても良く、

X<sup>⊖</sup>は無機または有機のアニオンである。]

で表わされる特許請求の範囲第1項記載のカチオ



—190—

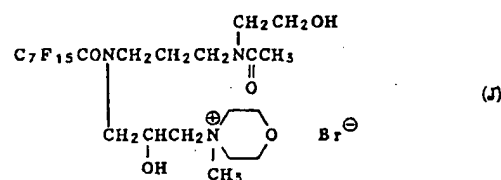
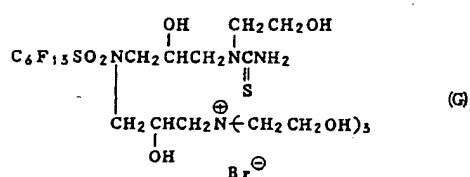
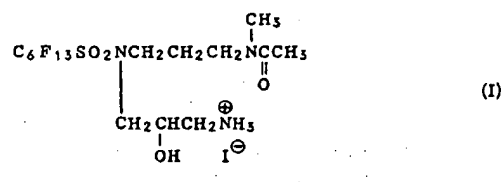
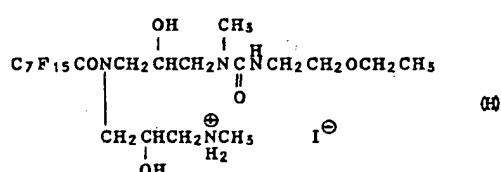
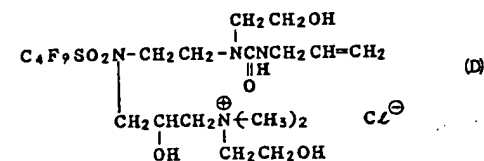
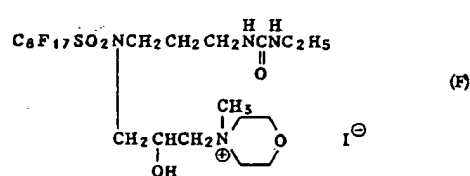
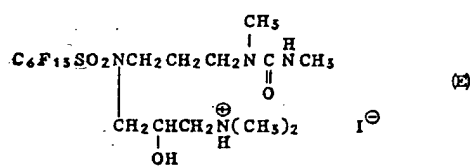
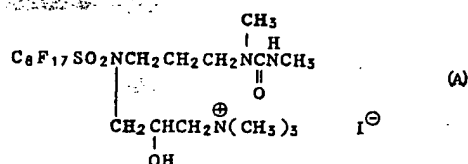


好ましくは、アルキル基又はアルケニル基)又はパーフロアルキル基もしくはパーフロアルケニル基であり、直鎖状、分岐状、又は環状構造を有していても良い。

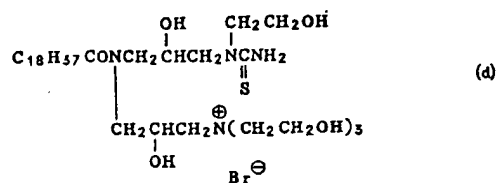
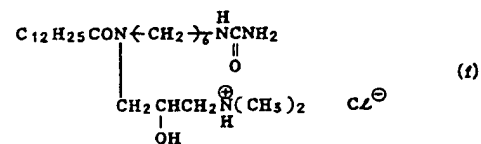
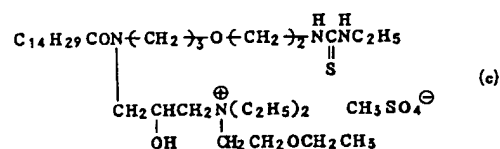
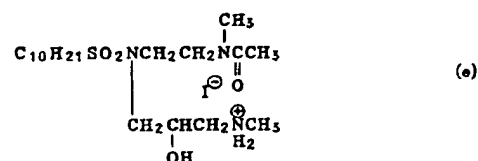
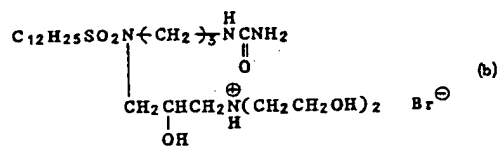
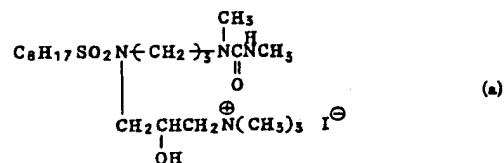
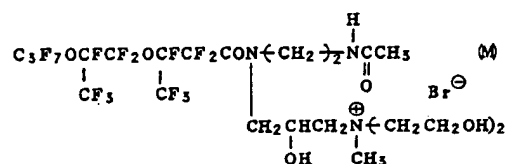
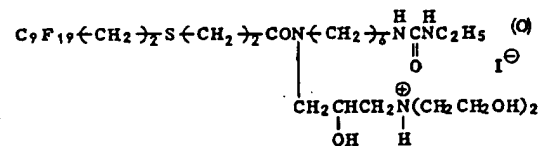
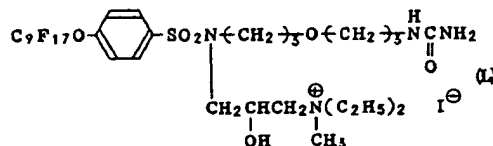
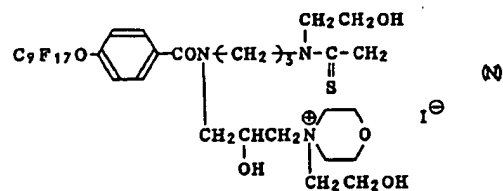
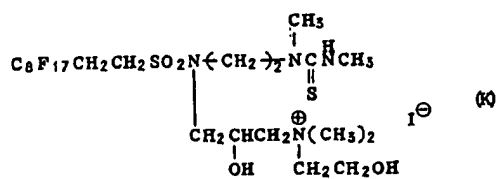
Aは3価の連結基で、 $-\text{SO}_2\text{N}-$ 、 $-\text{CON}-$ 、 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2)_l\text{SO}_2-$  (但し、 $l$ は1~5の整数を表わす。)、 $\text{-(CH}_2)_2\text{S-(CH}_2)_2\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2-$ 、または $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}-$ である。

無機または有機のアニオンである $\text{X}^-$ は、具体的には $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  またはリン酸基等である。

本発明のカチオン性界面活性剤として次の如きものが挙げられる。

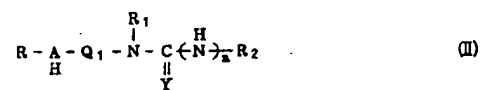






本発明に係る新規なカチオン性界面活性剤(I)は、次の製造方法により高収率かつ安価に製造される。

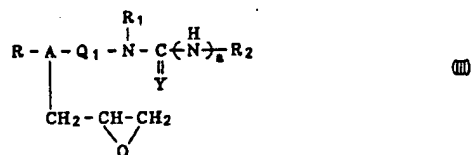
即ち、一般式



(式中、R、A、Q<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、Y、n、R<sub>2</sub>は前記の通り。)にて表わされる含フッ素化合物に、エポ



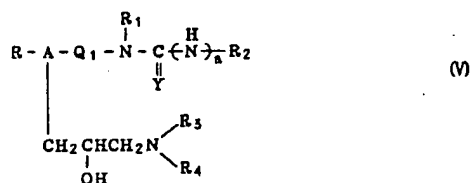
クロルヒドリンもしくはエピブロモヒドリンを反応させ、一般式



〔式中、R、A、Q<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、Y、a、R<sub>2</sub>は前記の通り。〕にて表わされる含フッ素化合物を得、斯かる化合物に一般式



〔式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は前記の通り。〕にて表わされるアミン化合物を反応させて、一般式



1 段目及び 2 段目の反応溶剤としては同一のものを使用でき、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が好ましい。1 段目の反応の触媒としては、NaOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>ONa、NaI、LiCl、NaCl、

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NI 等及びこれらの類縁化合物が挙げられ、これらの中でも NaI、LiCl、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NI が特に好ましい。触媒の添加量は化合物(III)に対して 0.01～2 倍モル当量であり、0.1～1 倍モル当量が特に好ましい。反応温度は 30～160℃であり、50～120℃が特に好ましい。又 2 段目の反応の触媒としては広範囲のアルカリ化合物から選択され、CH<sub>3</sub>ONa、NaOH、KOH、トリエチルアミン等の 3 級アミンが挙げられ、添加量は化合物(IV)に対して 0.8～1.2 モル当量であることが好ましい。

また、含フッ素化合物(III)とアミン化合物(IV)の反

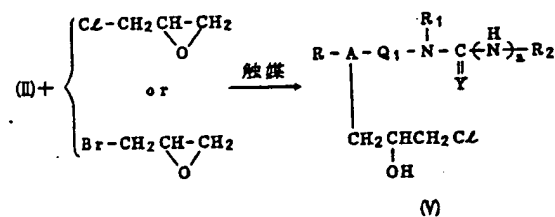
〔式中、R、A、Q<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、Y、a、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は前記の通り。〕にて表わされる化合物を得、斯かる化合物に一般式



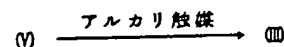
〔式中、R<sub>5</sub>は前記の通りであり、X'は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。〕にて表わされる化合物を反応させることにより本発明に係るカチオン性界面活性剤(I)は製造される。

上記製造方法において、化合物(III)から化合物(IV)を得る反応は以下の 2 段階構成から成る。

(1 段目)



(2 段目)



応および化合物(V)と化合物(VI)との反応の溶媒としては、広範囲の溶剤から選択され、例えば水、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、またジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が挙げられる。

含フッ素化合物(III)とアミン化合物(IV)との反応の温度は-10～100℃であり、0～80℃が好ましい。アミン化合物(IV)の仕込量は化合物(III)に対して、1～10 モル当量であり、1.5～5 モル当量が好ましい。

化合物(V)と化合物(VI)との反応の温度は 0～120℃であり、40～100℃が好ましい。化合物(VI)の仕込量は化合物(V)に対して、1～10 モル当量であり、1.5～5 モル当量が好ましい。

一般式(III)にて表わされる含フッ素化合物は公知の製造法(特開昭 57-209259 号公報)に従い、一般式  $\text{R}-\text{A}-\text{Q}_1-\text{NH}-\text{R}_1$ 〔式中、R、A、Q<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>は



前記の通り。)にて表わされる化合物と、一般式  $R_2-N-C=O$  にて表わされるイソシアナートもしくはチオイソシアナート化合物、さらにはまた一般式  $R_2-C(=O)-C(=O)-R_2$  [式中、 $R_2$ 、 $Y$ は前記の通り。]にて表わされる酸無水物と反応させることにより収率良く製造される。

本発明に係るカチオン系界面活性剤がアニオン系界面活性剤との相溶性に優れる作用機構は不明であるが、尿素結合基、チオ尿素結合基、もしくはカルボンアミド基を分岐鎖として含有していない通常のカチオン系界面活性剤との相溶性の対比において見ると、これら分岐鎖中の官能基が相溶性の向上に決定的な寄与をしていることは疑いがない。

次に本発明に係るカチオン性界面活性剤の界面活性諸特性を示す。

## 元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	26.5	2.1	6.7	51.4
計算値(%)	26.8	2.2	6.7	51.5

## IR スペクトル

$1370\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2\text{N}<$   $\nu_{\text{as}}$ )

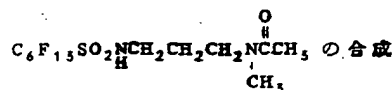
$1645\text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{N-CO-NH}-$ )

NMR スペクトル ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  溶媒, TMS 基準)

$1.80\text{ ppm (m, 2H)}$ ,  $2.90\text{ ppm (s, 3H)}$

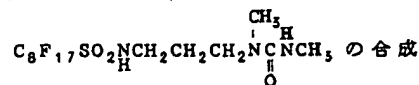
$3.09\text{ ppm (d, 3H)}$ ,  $3.21\text{ ppm (m, 4H)}$

## 合成例 2



シリカゲル乾燥管及び攪拌器を備えた300 ml の3つ口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル)パーフロロヘキシルスルホンアミド90 g (0.191モル)とピリジン134 gを秤取し、室温にて微しく攪拌しながら、無水酢酸29.3 g (0.287モル)を徐々に滴下した。滴

## 合成例 1



乾燥シリカゲル管および攪拌器を備えた500 ml の3つ口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル)パーフロロオクチルスルホンアミド57 g (0.1モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン250 mlを窒素雰囲気下で秤取し、室温で攪拌溶解した。メチルイソシアナート5.99 g (0.105モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20 mlを、室温で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色固体52 gを得た。通常、以上の操作で次の反応に供するのに充分な純度のものが得られるが、必要であればクロロホルム/n-ヘキサンより再結晶する。

mp = 64.5~65.5°C

下終了後、室温にてさらに3時間攪拌し、ピリジンを減圧下で留去した。得られた粘性固体残渣に蒸留水150 mlを加えて結晶を熟成させた。白色結晶をろ取して、さらに水で洗浄し、70°Cで減圧乾燥した。収量100 g。

mp = 77.0~78.5°C

## 元素分析

	C	H	N
分析値(%)	28.0	2.4	5.7
計算値(%)	28.1	2.5	5.5

## IR スペクトル

$1370\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{SO}_2\text{N}<$   $\nu_{\text{as}}$ )

$1640\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CON}<$ )

## NMR スペクトル

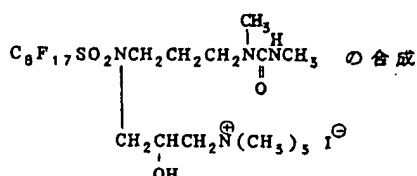
$1.83\text{ ppm (m, 2H)}$ ,  $2.04\text{ ppm (s, 3H)}$

$3.05\text{ ppm (s, 3H)}$ ,  $3.27\text{ ppm (t, 2H)}$

$3.48\text{ ppm (t, 2H)}$



## 合成例 3

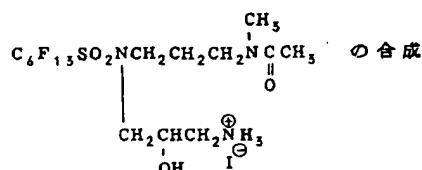


冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた500 mlの3つ口丸底フラスコに、合成例1にて得た含フッ素化合物62.7g(0.1モル)、メチルエチルケトン60g, LiCl 0.42g(0.01モル)、そしてエピクロルヒドリン18.5g(0.2モル)を秤取し、70℃で1.5時間撹拌した。次にCH<sub>3</sub>ONaの28%メタノール溶液19.2g(0.0995モル)を滴下した。系内を室温まで冷却後、酢酸エチル500mlを加え、有機層を毎回200mlの蒸留水を使用して2回液-液洗浄した。有機層を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した後、溶剤を減圧下で留去した。残渣として、淡黄色ペースト6.42gを得た。このペーストは赤外吸収スペクトル及び<sup>1</sup>H-NMRスペ

クトルにより、残渣として淡褐色固体を得た。この固体をイソプロピルアルコール/α-ヘキサンより再結晶し、乾燥することにより、淡黄色固体58.6g得た。元素分析により、目的とする化合物であることが確認できた。mp = 78.0℃

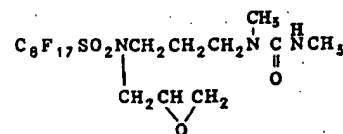
	C	H	N	F	I
分析値(%)	27.3	3.3	6.7	37.6	13.9
計算値(%)	27.6	3.2	6.4	37.1	14.6

## 合成例 4



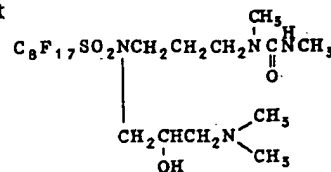
合成例3と同様の方法に従い、合成例2で得た含フッ素化合物51.2g(0.1モル)、NaI 1.5g(0.01モル)、エピクロルヒドリン27.4g

クトルにより



と同定された。

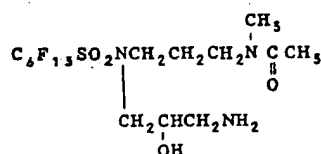
上記淡黄色ペースト60g, ジメチルアミンの40%水溶液33.8g(0.3モル)、そしてメタノール60gを300ml丸底フラスコに秤取し、10℃で48時間撹拌した。過剰のジメチルアミンと溶剤を減圧下で留去し、残渣として淡褐色ペースト63.4gを得た。赤外吸収スペクトル及び<sup>1</sup>H-NMRより、エポキシ環が完全に消滅しており、このペーストは



と同定された。

上記淡褐色ペースト60g, ヨウ化メチル42.6g(0.3モル)、そしてイソプロピルアルコール

(0.2モル)、CH<sub>3</sub>ONaの28%メタノール溶液19.2g(0.0995モル)、そして28%アンモニア水28g(0.46モル)を用いて



(淡黄色ペースト)49gを得た。

上記化合物をメタノール100gに溶解し、ヨウ化水素にて中和した。溶剤を減圧下で留去し、クロロホルムより再結晶することにより目的とする化合物(淡黄色結晶)を得た。

## 元素分析

	C	H	N	F	I
分析値(%)	25.6	2.6	5.6	34.7	17.6
計算値(%)	25.2	2.9	5.9	34.6	17.8

## 実施例 1

本発明に係るカチオン系界面活性剤の、アニオ



ン系界面活性剤との相容性試験に関する結果を表  
- 1 に示す。

即ち、本発明に係るカチオン系界面活性剤 0.5  
wt% 水溶液と、下記アニオン系界面活性剤 0.5 wt%  
を当容量混合し、混合 10 分後の水溶液の状態を  
4 段階で示した。4：透明，3：僅かの僅かに濁  
る，2：濁る，1：固体が析出。

アニオン系界面活性剤

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOK})$ $\text{C}_3\text{H}_7$	イ
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na})$ $\text{C}_3\text{H}_7$	ロ
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOK}$	ハ
アシル硫酸ナトリウム	ニ
オレイン酸ナトリウム	ホ

試料番号	カチオン系界面活性剤	アニオン系界面活性剤	相溶性
1	A	イ	4
2	B	イ	4
3	C	ハ	4
4	D	ハ	4
5	E	ロ	4
6	F	ロ	4
7	G	ニ	4
8	H	ホ	4
9	I	イ	4
10	J	イ	4
11	K	ニ	4
12	L	ニ	4
13	M	イ	3
14	N	ロ	4
15	O	ハ	4
16	a	ニ	4
17	b	ニ	4
18	c	ホ	4
19	d	ニ	4
20	e	ホ	4
21	f	ホ	4
比較例 22	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)\text{I}^-$ $\text{CH}_3\text{OH}$	イ	1
23	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	ロ	1
324	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{Br}^-$ $\text{CH}_2\text{CH}_3$	ハ	1
425	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)\text{I}^-$	イ	1
526	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CONCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ $\text{CH}_3\text{OH}$	ニ	1
627	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3)\text{I}^-$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ホ	1
728	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	ニ	1



以上の結果より、本発明に係るカチオン系界面活性剤はアニオン系界面活性剤と極めて相容性に優れていることが分かる。

## 実施例 2

本発明に係るカチオン系界面活性剤 0.1 wt% 水溶液と、アニオン系界面活性剤 0.1 wt% 水溶液の当量混合液、及びそれぞれ単独の場合の起泡性を表 - 2 に示す。尚、表中の試料番号は表 - 1 中のそれを示す。

試料番号	起 泡 性 (mm)		
	混 合 系	カチオン系界面活性剤単独	アニオン系界面活性剤単独
1	190	185	220
2	190	190	210
3	205	205	210
4	200	205	230
5	210	195	230
6	195	190	220
7	180	180	180
8	195	195	220
9	190	190	220
10	200	200	220
11	200	195	220
12	205	200	220
13	210	200	220
14	185	170	230
15	190	185	210
16	195	190	220
17	200	200	220
18	210	210	180
19	205	205	220
20	190	190	180
21	205	200	220
比較例 22	25	185	220
23	30	195	230
24	30	210	210
25	25	200	220
26	25	175	220
27	30	200	180
28	25	210	220

\*) Ross-Miles 法、滴下終了直後の泡立ち。

注：混合系 7.0，カチオン系界面活性剤単独 4.0，アニオン系界面活性剤単独 9.0



特開昭61- 71830 (10)

手続補正書 (自発)

昭和59年10月23日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第192594号

2. 発明の名称

カチオン系界面活性剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288)大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876)弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

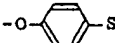
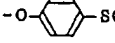
明細書の発明の詳細な説明の欄

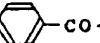
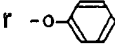
6. 補正の内容

以上の結果から、本発明に係るカチオン系界面活性剤は、アニオン系界面活性剤と併用しても界面活性特性を減じないことが分かる。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

(1) 明細書第7頁第6行の「 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_1\text{SO}_2\text{-}$ 」を  
「 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_1\text{SO}_2\text{N-}$ 」と訂正する。

(2) 同第7頁第7行の「 $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{S-(CH}_2\text{)}_2\text{CO-}$ 、  
 $\text{-SO}_2\text{-}$ 、」を「 $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{S-(CH}_2\text{)}_2\text{CON-}$ 、  
 $\text{-SO}_2\text{N-}$ 、」と訂正する。

(3) 同第7頁第8行の「 $\text{-O-}$  $\text{-CO-}$ 」を  
「 $\text{-O-}$  $\text{-CON-}$ 」と訂正する。

(以上)



方式  
番号

図  
表